

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

---



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 60 320.0

**Anmeldetag:** 20. Dezember 2002

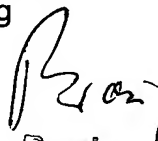
**Anmelder/Inhaber:** Wacker-Chemie GmbH, München/DE

**Bezeichnung:** In Teilbereichen verglaster SiO<sub>2</sub>- Formkörper,  
Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendung

**IPC:** C 03 B, C 30 B, B 23 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 24. September 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

  
Brosig

**In Teilbereichen verglaster  $\text{SiO}_2$ - Formkörper, Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendung**

Die Erfindung betrifft einen in Teilbereichen verglasten  $\text{SiO}_2$ -  
5 Formkörper, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie seine Verwendung und eine Vorrichtung.

Poröse, amorphe  $\text{SiO}_2$ -Formkörper werden auf vielen technischen  
Gebieten benutzt. Als Beispiele seien Filtermaterialien,  
10 Wärmedämmmaterialien oder Hitzeschilder genannt.

Ferner können aus amorphen, porösen  $\text{SiO}_2$ -Formkörpern mittels  
Sinterung und/oder Schmelzen Quarzgüter aller Art hergestellt  
werden. Hochreine poröse  $\text{SiO}_2$ -Formkörper können dabei z. B. als  
15 „preform“ für Glasfasern oder Lichtleitfasern dienen. Darüber hinaus können auf diesem Wege auch Tiegel für das Ziehen von Einkristallen, insbesondere von Siliziumeinkristallen, hergestellt werden.

Bei den aus dem Stand der Technik bekannten Methoden zum  
Sintern und/oder Schmelzen von Quarzgütern, wie z. B.  
Ofensintern, Zonensintern, Sintern im Lichtbogen,  
Kontaktsintern, Sintern mit heißen Gasen oder mittels Plasma  
werden die zu sinternden und/oder zu schmelzenden Quarzgüter  
25 durch Übertragung von thermischer Energie bzw. Wärmestrahlung erhitzt. Sollen die auf diesem Weg herzustellende Quarzgüter eine extrem hohe Reinheit bezüglich jeglicher Art von Fremdatomen aufweisen, so führt der Einsatz von heißen Gasen oder heißen Kontaktflächen zu einer unerwünschten Kontamination  
30 mit Fremdatomen des zu sinternden und/oder zu schmelzenden Quarzgutes.

Eine Reduzierung oder Vermeidung der Kontamination mit Fremdatomen ist daher prinzipiell nur durch eine

nichtthermische kontaktlose Erwärmung mittels Strahlung möglich.

Möglich ist auch ein Verfahren zur kontaktlosen Erwärmung mittels Strahlung unter Normaldruck. Dabei handelt es sich im wesentlichen um eine Sinterung bzw. um ein Schmelzen eines  
5 offenporigen  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpers mit Hilfe eines  $\text{CO}_2$  Laserstrahls.

Ein wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch die Qualität der verglasten Bereiche. Wird ein offenporiger poröser  
10 Grünkörper mit einem Laserstrahl gesintert bzw. geschmolzen, so bilden sich eine Vielzahl von Gaseinschlüssen, sogenannte Gasblasen. Diese können nicht oder nur schwer aufgrund der hohen Viskosität der geschmolzenen amorphen Glasphase entweichen. Im Ergebnis enthält so eine verglaste Schicht daher  
15 eine große Anzahl an Gaseinschlüssen.

Sollen auf diesem Wege nun hochreine Quarzglasprodukte wie z.B. Ziehtiegel für das Ziehen von Einkristallen, insbesondere von Siliziumeinkristallen hergestellt werden, so führen  
20 Gaseinschlüsse auf der Innenseite des Ziehtiegels im Verlaufe des Kristallziehprozesses zu erheblichen Problemen bezüglich der Ausbeute und der Qualität des Siliziumeinkristalles.

Ferner wachsen Gasblasen, die unter Normaldruck stehen (da sie  
25 sich unter solchem gebildet haben), im späteren Ziehprozess unter reduziertem Druck stark an. Dies führt zu erheblichen Problemen durch Kontamination mit sogenanntem CVD Cristobalit, wenn sich die großen Gasblasen im Verlauf des Ziehprozesses öffnen.

30

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung eines in Teilbereichen verglasten  $\text{SiO}_2$ -Formkörpers bereit zu stellen, bei dem ein amorpher offenporiger  $\text{SiO}_2$ -Grünkörper durch ein kontaktloses Erwärmen  
35 mittels eines  $\text{CO}_2$  Laserstrahls gesintert bzw. verglast wird und

dabei Gaseinschlüsse in den gesinterten bzw. verglasten Bereichen entweder unter reduziertem Druck stehen oder ganz vermieden werden.

5 Gelöst wird diese Aufgabe, indem ein amorpher offenporiger  $\text{SiO}_2$ -Grünkörper durch ein kontaktloses Erwärmen mittels eines  $\text{CO}_2$  Laserstrahls unter reduziertem Druck bzw. Vakuum gesintert bzw. verglast wird.

10 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines in einem Teilbereich oder vollständig verglasten  $\text{SiO}_2$ -Formkörpers, bei dem ein amorpher poröser  $\text{SiO}_2$ -Grünkörper durch ein kontaktloses Erwärmen mittels einer Strahlung gesintert bzw. verglast wird und dabei eine Kontamination des  $\text{SiO}_2$ -  
15 Formkörpers mit Fremdatomen vermieden wird, dadurch gekennzeichnet, dass als Strahlung der Strahl eines Lasers bei einem Unterdruck unter 1000 mbar eingesetzt wird.

Die notwendige Energie zum Sintern bzw. Verglasen wird  
20 vorzugsweise mittels eines  $\text{CO}_2$ -Lasers in den Formkörper eingekoppelt.

Vorzugsweise handelt es sich um einen Laser mit einem Strahl  
einer Wellenlänge vorzugsweise größer als die Absorptionskante  
25 des Kieselglases bei  $4,2 \mu\text{m}$ .

Besonders bevorzugt handelt es sich um einen  $\text{CO}_2$ -Laser mit einem Strahl einer Wellenlänge von  $10,6 \mu\text{m}$ .

30 Als Laser eignen sich somit insbesondere alle kommerziell erhältlichen  $\text{CO}_2$ -Laser.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist unter einem  $\text{SiO}_2$ -Grünkörper ein aus amorphen  $\text{SiO}_2$  Partikeln (Kieselglas) durch  
35 Formgebungsschritte hergestellter poröser amorpher offenporiger Formkörper zu verstehen.

Als SiO<sub>2</sub>-Grünkörper eignen sich grundsätzlich alle aus dem Stand der Technik bekannten. Ihre Herstellung ist z. B. in den Patenten EP 705797, EP 318100, EP 653381, DE-OS 2218766, Gb-B-  
 5 2329893, JP 5294610, US-A-4,929,579 beschrieben. Besonders geeignet sind SiO<sub>2</sub>-Grünkörper, deren Herstellung in DE-A1-19943103 beschrieben ist. Der SiO<sub>2</sub>-Grünkörper hat vorzugsweise eine Tiegelform.

10 Vorzugsweise wird die Innenseite und die Außenseite des SiO<sub>2</sub>-Grünkörpers von einem Laserstrahl mit einem Brennfleckdurchmesser von vorzugsweise mindestens 2 cm bestrahlt und dadurch gesintert bzw. verglast.

15 Die Bestrahlung erfolgt vorzugsweise mit einer Strahlungsleistungsdichte von 50W bis 500W pro Quadratzentimeter, besonders bevorzugt von 100 bis 200 und ganz besonders bevorzugt von 130 bis 180 W/cm<sup>2</sup>. Die Leistung pro cm<sup>2</sup> muss zumindest so groß sein, dass ein Sintervorgang erfolgt.

20

Die Bestrahlung erfolgt vorzugsweise auf der Innen- und/oder der Außenseite des SiO<sub>2</sub>-Grünkörpers gleichmäßig und  
 25 kontinuierlich.

Das gleichmäßige, kontinuierliche Bestrahlen der Innenseite und der Außenseite des SiO<sub>2</sub>-Grünkörpers zum Sintern bzw. Verglasen lässt sich prinzipiell durch eine bewegliche Laseroptik und/oder einer entsprechenden Bewegung des Tiegels im Strahl des Lasers durchführen.


30

Die Bewegung des Laserstrahls lässt sich mit allen dem Fachmann bekannten Methoden durchführen, z. B. mittels eines Strahlführungssystems, das eine Bewegung des Laserfokus in alle Richtungen ermöglicht. Die Bewegung des Grünkörpers im  
 35 Laserstrahl lässt sich ebenfalls mit allen dem Fachmann

bekannten Methoden durchführen, z. B. mittels eines Roboters.  
Ferner ist eine Kombination beider Bewegungen möglich.

Bei größeren Formkörper, z.B.  $\text{SiO}_2$  Grüntiegeln, ist ein  
5 Abrastern, d.h. ein kontinuierliches, flächendeckendes  
Verfahren der Probe unter dem Laserbrennfleck bevorzugt.


Die Dicke der verglasten Innenseite bzw. Außenseite wird  
prinzipiell an jedem Ort über den Eintrag an Laserleistung  
10 gesteuert.

 Bevorzugt ist eine möglichst gleichmäßig dicke Verglasung der  
jeweiligen Seite.

Durch die Geometrie des  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpers bedingt, kann es sein,  
15 dass der Strahl des Lasers während der Bestrahlung des  
Grünkörpers nicht immer unter einem konstanten Winkel auf die  
Grünkörperoberfläche trifft. Da die Absorption der  
Laserstrahlung winkelabhängig ist, ergibt sich dadurch eine  
ungleichmäßig dicke Verglasung.

20

Eine zusätzliche Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es  
daher, eine Methode zu entwickeln, mit der eine gleichmäßig  
dicke Verglasung erreicht werden kann.

 Dies wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, das mit einer  
25 entsprechenden Brennflecktemperaturmessung zu jeder Zeit die  
Temperatur im Brennfleck des Lasers gemessen werden kann.  
Dabei wird ein Teil der reflektierenden Wärmestrahlung über ein  
spezielles Spiegelsystem auf ein Pyrometer übertragen, welches  
zur Temperaturmessung dient.

30

Durch Einbindung dieser Temperaturmessung in das Gesamtsystem  
Laser und bewegter Grünkörper können darüber hinaus eine oder  
mehrere der Prozeßgrößen Laserleistung, Verfahrenweg,  
Verfahrgeschwindigkeit und Laserfokus während der

Laserbestrahlung des Grünkörpers so angepaßt werden, dass eine gleichmäßig dicke Verglasung erzielt werden kann.

Der zu sinternde bzw. zu verglasende  $\text{SiO}_2$ -Formkörper wird  
5 während des gesamten Prozesses unter reduziertem Druck bzw. Vakuum gehalten.

Wird unter reduzierten Druck gearbeitet, liegt der Druck dabei unterhalb des Normaldrucks von 1013,25 mbar, besonders  
10 bevorzugt zwischen 0,01 und 100 mbar, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 1 mbar.

Ferner ist die benötigte Laserleistung bei einer Sinterung unter reduziertem Druck um ca. 30 % geringer, da die Kapselung  
15 der Probe in der Vakuumkammer einen geringeren Energieaustausch mit der Umgebung zur Folge hat.

In einer besonderen Ausführungsform kann auch unter Vakuum gearbeitet werden, um absolut blasenfreie Glasschichten zu  
20 erzeugen.

Bei Ziehtiegeln für den Siliciumeinkristallziehprozess wird der Prozess bevorzugt bei Drücken unterhalb des Druckes, bei dem im  
späteren Ziehprozess der Einkristall gezogen wird,  
25 durchgeführt. Dadurch wird, sollte doch eine kleine Anzahl von Gasblasen vorhanden sein, ein späteres Anwachsen dieser vermieden.

In einer besonderen Ausführungsform kann der zu sinternde bzw.  
30 zu verglasende  $\text{SiO}_2$ -Formkörper während des gesamten Prozesses unter einer Gasatmosphäre gehalten werden. Kann das Gas oder die Gase gut in dem geschmolzenen Glas diffundieren, führt dies zu einer deutlichen Reduzierung der Gasblasen. Als Gas eignet sich dabei besonders eine Heliumatmosphäre,

da Helium besonders gut in geschmolzenem Glas diffundieren kann. Natürlich ist auch eine Kombination von Gasatmosphäre und reduziertem Druck möglich. Besonders bevorzugt ist dabei eine reduzierte Heliumatmosphäre.

5

Die Verglasung bzw. Sinterung der Oberfläche des  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpers erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 1000 und 2500°C, bevorzugt zwischen 1300 und 1800°C, besonders bevorzugt zwischen 1300 und 1600°C.

10

Durch Wärmeleitung von der heißen Körperoberfläche in den Formkörper hinein kann vorzugsweise bei Temperaturen über 1000°C eine teilweise bis vollständige Sinterung des  $\text{SiO}_2$ -Formkörpers über die verglaste Innenschicht bzw. Außenschicht hinaus erreicht werden.

15

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren bereit zu stellen, welches ein örtlich begrenztes, definiertes Verglasen bzw. Sintern eines  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpers ermöglicht.

20

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass nur die Innenseite oder nur die Außenseite des porösen amorphen  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpers flächendeckend mit einem Laser bestrahlt und dadurch gesintert bzw. verglast wird.

25

Parameter und Vorgehen entsprechen dabei vorzugsweise dem bereits beschriebenen Verfahren mit der Einschränkung, dass nur eine Seite des Formkörpers bestrahlt wird.

30

Erfindungsgemäß können auf diese Weise Formkörper einseitig verglast werden.

Erfindungsgemäß wird ausgenutzt, dass unter reduziertem Druck bzw. Vakuum eine Verdichtung des  $\text{SiO}_2$ -Grüntiegels um ca. 20

35



Vol.% und ein Umschmelzen zu Glas ohne Blasenbildung erreicht werden kann, da durch die offene Porosität des Grünkörpers seine vollständige Entgasung erreicht wird.

5 Aufgrund der sehr geringen Wärmeleitfähigkeit des Kieselglases kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine sehr scharfe und definierte Grenzfläche zwischen verglasten und unverglasten Bereichen im  $\text{SiO}_2$ -Formkörper erzeugt werden. Dies führt zu  $\text{SiO}_2$ -Formkörpern mit einem definierten Sintergradienten.

10

Die Erfindung betrifft somit auch einen innenseitig vollständig verglasten, außenseitig offenporigen  $\text{SiO}_2$ -Formkörper sowie einen außenseitig vollständig verglasten, innenseitig offenporigen  $\text{SiO}_2$ -Formkörper.

15

Vorzugsweise weist der erfindungsgemäße  $\text{SiO}_2$ -Formkörper nicht mehr als 40, bevorzugt nicht mehr als 30, besonders bevorzugt nicht mehr als 20, weiter bevorzugt nicht mehr als 10, weiter bevorzugt nicht mehr als 5 und ganz besonders bevorzugt

20

überhaupt keine Luftblasen pro  $\text{cm}^3$  über den gesamten vollständig verglasten gemittelten Bereich auf, wobei die Größe der Luftblasen vorzugsweise keinen größeren Durchmesser als 50  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 30  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt nicht mehr als 15  $\mu\text{m}$ , weiter bevorzugt nicht mehr als 10  $\mu\text{m}$  und ganz besonders

25

bevorzugt nicht mehr als 5  $\mu\text{m}$  aufweist.

Bei dem innenseitig vollständig verglasten, außenseitig offenporigen  $\text{SiO}_2$ -Formkörper handelt es sich vorzugsweise um einen Kieselglastiegel für das Ziehen von Siliziumeinkristallen nach dem Czochralski-Verfahren (CZ Verfahren).

30

Darüber hinaus wird durch den extremen Temperaturverlauf im  $\text{SiO}_2$ -Grünkörper während des Prozesses eine Kristallisation des Kieselglases unterdrückt.

35

Da sich bei einer innenseitigen Verglasung eines Grünkörpers in Tiegelform kein Schrumpf der Tiegelaußenseite einstellt, können auf diese Weise einfach endkonturnahe Tiegel hergestellt werden.

5

Ein innenverglaster Kieselglastiegel wird bevorzugt zum Einkristallziehen nach dem CZ-Verfahren verwendet.

Bevorzugt werden die innenverglasten und außen offenporigen  
 10 amorphen Kieselglastiegel im äußeren Bereich noch mit  
 Substanzen wie vorzugsweise Bariumhydroxid, Bariumcarbonat,  
 Bariumoxid oder Aluminiumoxid imprägniert, die eine  
 Kristallisation der äußeren Bereiche während des späteren CZ  
 Verfahrens hervorrufen bzw. beschleunigen. Dazu geeignete  
 15 Substanzen wie sowie Methoden zur Imprägnierung sind im Stand  
 der Technik bekannt und z. B. in DE 10156137 beschrieben.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Vorrichtung zum  
 Vakuum-Lasersintern (siehe Figur 1), wobei sie einen Laser,  
 20 eine in drei Achsen bewegliche Aufnahmevorrichtung für das zu  
 sinternde Gut aufweist, wobei der Laser und die  
 Aufnahmevorrichtung in einer Abdichtvorrichtung angeordnet  
 sind, die nach Außen so abgedichtet ist, dass darin ein  
 Unterdruck ausgebildet werden kann.

25

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zum Vakuum-Lasersintern, ist  
 dadurch gekennzeichnet, dass die Abdichtvorrichtung  
 vorzugsweise ein Faltenbalg oder besonders bevorzugt eine  
 Abdichtvorrichtung, die aus einer Vakuumkammer und einer  
 30 Vakuumdrehvorrichtung besteht, die formschlüssig nach Außen  
 abgedichtet sind, so dass ein Unterdruck ausgebildet werden  
 kann, ist.

Ein bevorzugte Vorrichtung enthält eine Verfahrenseinheit,  
 35 realisiert durch einen Roboter, einer Vakuumkammer, einer  
 Vakuumdrehdurchführung und einem CO<sub>2</sub> Laser. Besonders bevorzugt

ist die Vakuumdrehdurchführung, die die Vakuumkammer mit der Optik des Lasers verbindet. Die Drehdurchführung besteht im wesentlichen aus einer Kugel mit Bohrung, welche an die stationäre Optik des Lasers derart angeflanscht ist, dass die Vakuumkammer mittels vorzugsweise einer Kunststoffdichtung, wie einer Teflondichtung, luftdicht relativ zur Kugel in drei Achsen frei bewegt werden kann, ohne dass Saugkräfte auf die Vakuumkammer bzw. Laseroptik übertragen werden. Darüber hinaus ermöglicht eine derartige Drehdurchführung die Einkoppelung von Laserstrahlung in die Vakuumkammer und deren Evakuierung von einem im Raum stationär angebrachten Laser-Einkoppelfenster bzw. Vakuumanschluss. Weiter wird ein vereinfachter Aufbau der Vakuumkammer mit nur einer Öffnung, die über eine Teflondichtung zur Kugel hin abdichtet ist, ermöglicht.

Zur Ausführung der Bewegung, die nötig ist um den  $\text{SiO}_2$ -Grünkörper flächendeckend abzurastern, wird die Vakuumkammer, in der sich der zu sinternde  $\text{SiO}_2$ -Grünkörper befindet, mittels eines Sechssachsenroboters um den Mittelpunkt der Kugel in drei voneinander unabhängigen Achsen rotiert. Durch die Geometrie des Aufbaus bedingt, trifft die Laserstrahlung während des flächendeckenden Abrastern nicht unter einem konstanten Winkel auf die Probenoberfläche (siehe hierzu Fig.. 2).

Die Variation des Einfallwinkels als Prozessgröße wird erfindungsgemäß durch die Prozessgrößen Laserleistung, Verfahrensweg, Verfahrensgeschwindigkeit und Laserfokus während der Laserbearbeitung so kompensiert, dass eine gleichmäßige Bestrahlung der  $\text{SiO}_2$  Probe erreicht wird. Ein in den Strahlengang des Lasers integriertes Pyrometer erlaubt hierbei die Temperaturbestimmung im Brennfleck des Lasers. Die mittels Pyrometer bestimmte Temperatur dient als Stellgröße für eine prozessintegrierte Leistungsregelung des Lasers während der Tiegelinnenverglasung.

Vorteil des dargestellten Aufbaus ist eine vollständige Entkoppelung von Vakuumkammer und komplexen Teilen wie Laseroptik, Lasereinkoppelfenster und Vakuumanschluss. Darüber hinaus kann die Vakuumkammer im nicht evakuierten Zustand von der Laseroptik leicht getrennt werden. Die Vakuumkammer mit 5 Drehdurchführung ist somit so konstruiert, dass die zum Wechseln der Probe nötigen Bewegungsabläufe leicht vom Roboter selbst ausgeführt werden können.

Darüber hinaus ist eine Teilung der Vakuumkammer bevorzugt.

10 Besteht die Vakuumkammer aus mindestens zwei Teilen, so ist ein einfaches und gegebenenfalls halb- oder vollautomatisches Be- und Entladen der Vakuumkammer möglich.

Im einfachsten Fall besteht die Vakuumkammer aus einer oberen und einer unteren Hälfte. Nach dem Einsetzen einer neuen  $\text{SiO}_2$

15 Probe in die untere Hälfte der Vakuumkammer wird diese ohne zusätzliche Verschraubungen bzw. Verflansungen mit der oberen zusammengesteckt, an die Kugel gefahren und evakuiert. Der Aufbau stabilisiert sich durch die Evakuierung selbst, ohne Kräfte auf die Laseroptik bzw. den Roboter zu übertragen.

20 Figur 3 vergleicht den Querschnitt einer unter Normaldruck gesinterten Probe (a) mit einer vakuumgesinterten (b). Klar ist eine deutlich ausgeprägtere Blasenbildung in der unter Normaldruck gesinterten Probe zu erkennen. Darüber hinaus 25 erscheint diese Probe im Gegensatz zur vakuumgesinterten nicht transparent.

Fig. 3 zeigt den Querschnitt einer unter Normaldruck (a) und einer unter Vakuum gesinterten Probe (b).

30 Die Glasschichtdicke ist für beide Proben bei gleicher Prozessdauer annähernd identisch, jedoch ist die benötigte Laserleistung bei der Vakuumsinterung um ca. 30 % geringer. Dies lässt sich auf die Kapselung der Probe in der Vakuumkammer, die einen geringeren Energieaustausch mit der 35 Umgebung zur Folge hat, zurückführen.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher beschrieben.

5 Beispiel 1: Herstellung eines offenporigen porösen amorphen  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpers in Tiegelform

Die Herstellung erfolgte in Anlehnung an das in DE-A1-19943103 beschriebene Verfahren. In bidestilliertes  $\text{H}_2\text{O}$  wurden unter  
 10 Vakuum mit Hilfe eines kunststoffbeschichteten Mischers hochreines Fumed und Fused Silica homogen, blasenfrei und ohne Metallkontamination dispergiert. Die so hergestellte Dispersion wies einen Feststoffgehalt von 83,96 Gew.% auf (95% Fused und 5% Fumed Silica). Die Dispersion wurde mittels des in der  
 15 keramischen Industrie weit verbreiteten Rollerverfahrens in einer kunststoffbeschichteten Außenform zu einem 14" Tiegel geformt. Nach einer Antrocknung von 1 Stunde bei einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  konnte der Tiegel entformt und bei etwa  $90^\circ\text{C}$  innerhalb von 2 Stunden in einer Mikrowelle zu Ende  
 20 getrocknet werden. Der getrocknete offenporige Tiegel wies eine Dichte von ca.  $1,62 \text{ g/cm}^3$  und eine Wandstärke von 9 mm auf.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel):

25 Innenverglasung eines 14" Grüntiegels aus Beispiel 1

Der 14" Grüntiegel aus Beispiel 1 wurde mittels eines ABB-Roboters (Typ IRB 2400) im Fokus eines  $\text{CO}_2$ -Lasers (Typ TLF 3000 Turbo) mit 3 kW Strahlleistung bestrahlt.

30

Der Laser war mit einem starren Strahlführungssystem ausgestattet und alle Freiheitsgrade der Bewegung wurden vom Roboter bereitgestellt. Neben einem Umlenkspiegel, der die vom Laserresonator horizontal austretende Strahlung in die  
 35 Vertikale umlenkt, war die Strahlführung mit einer Optik zum

Aufweiten des Primärstrahls ausgestattet. Der Primärstrahl hatte einen Durchmesser von 16 mm. Nachdem der parallele Primärstrahl die Aufweiteoptik passiert hatte, ergab sich ein divergenter Strahlengang. Der Brennfleck auf dem 14" Tiegel hatte einen Durchmesser von 50 mm bei einem Abstand von ca. 450 mm zwischen Optik und Tiegel (siehe Fig. 1). Der Roboter wurde über ein auf die Tiegelgeometrie angepasstes Programm gesteuert. Bedingt durch die rotationssymmetrische Form des Tiegels konnten die Freiheitsgrade der Verfahrensbewegung auf eine Ebene plus zwei Rotationsachsen eingeschränkt werden (siehe Fig. 4). Bei rotierendem Tiegel (Winkelgeschwindigkeit  $0,15^\circ/\text{s}$ ) wurde zunächst der obere Rand des Tiegels vom Laser in einem Winkelbereich von  $375^\circ$  überstrichen. Dann wurde in Form einer Schraube der Rest der Innenfläche des Tiegels abgefahren. Rotationsgeschwindigkeit und Vorschubgeschwindigkeit des Tiegels auf einer Achse vom Tiegelrand zur Mitte hin wurden hierbei so beschleunigt, dass die überstrichene Fläche pro Zeit konstant war. Die Bestrahlung erfolgte mit  $150 \text{ W}/\text{cm}^2$ . Im gleichen Verfahrensschritt wurde neben der Verglasung der Grünkörperoberfläche ein Ansintern des  $\text{SiO}_2$ -Formkörpers durch Wärmeleitung von der heißen inneren Oberfläche in das Innere des Formkörpers erreicht. Nach der Laserbestrahlung ist der  $\text{SiO}_2$ -Tiegel unter Beibehaltung seiner ursprünglichen, äußeren Geometrie in einer Dicke von 3 mm innenseitig flächendeckend, und rißfrei verglast. Die Glasschicht weist jedoch eine Vielzahl an großen und kleinen Luftblasen auf und ist daher auch nicht transparent (siehe Fig. 3).

### Beispiel 3:

Erfindungsgemäße Innenverglasung eines 14" Grüntiegels

Ein 14" Grüntiegel aus Beispiel 1 wurde in einer speziellen Vakuum-Laseranlage innenseitig verglast.

Die Vakuum-Laseranlage besteht im wesentlichen aus einer  
Verfahreinheit, realisiert durch einen ABB-Roboter (Typ IRB  
2400), einer Vakuumkammer, einer speziellen  
Vakuumdrehdurchführung und einem CO<sub>2</sub> Laser (Typ TLF 3000 Turbo)  
5 mit 3 kW Strahlleistung (siehe Fig. 1). Die  
Vakuumdrehdurchführung verbindet dabei die in drei Achsen frei  
bewegliche Vakuumkammer mit der Optik des Lasers.

Vor der Innenverglasung mittels CO<sub>2</sub> Laser wurde die  
Vakuumkammer auf einen Druck von  $2 \cdot 10^{-2}$  mbar evakuiert.

10 Anschließend wurde der 14" Grüntiegel analog zu Beispiel 2  
mittels Roboter bewegt und mittels CO<sub>2</sub> Laser innenseitig  
flächendeckend versintert. Durch die Geometrie des Aufbaus  
bedingt, trifft die Laserstrahlung während des flächendeckenden  
Abrastern nicht unter einem konstanten Winkel auf die

15 Probenoberfläche (siehe Fig. 4). Um dennoch eine gleichmäßige  
Verglasung zu erreichen, wurde mit einem in den Strahlengang  
des Lasers integrierten Pyrometer die Brennflecktemperatur  
während des Prozesses bestimmt und als Stellgröße für eine  
prozeßintegrierte Leistungsregelung des Lasers verwendet. Neben

20 der Verglasung der innenseitigen Grünkörperoberfläche wurde ein  
Ansintern des SiO<sub>2</sub>-Formkörpers durch Wärmeleitung von der  
heißen inneren Oberfläche in das Innere des Formkörpers

erreicht. Nach der Laserbestrahlung ist der SiO<sub>2</sub>-Tiegel unter  
Beibehaltung seiner ursprünglichen, äußeren Geometrie in einer

25 Dicke von 3 mm innenseitig flächendeckend und rißfrei verglast.  
Die Glasschicht weist nur noch vereinzelt kleinere Luftblasen  
auf (siehe Fig. 3b im Vergleich zu Fig. 3a). Im Gegensatz zum  
im Beispiel 2 hergestellten Tiegel ist die verglaste Schicht  
daher transparent.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines in einem Teilbereich oder vollständig verglasten  $\text{SiO}_2$ -Formkörpers, bei dem ein  
5 amorpher poröser  $\text{SiO}_2$ -Grünkörper durch ein kontaktloses Erwärmen mittels einer Strahlung gesintert bzw. verglast wird und dabei eine Kontamination des  $\text{SiO}_2$ -Formkörpers mit Fremdatomen vermieden wird, dadurch gekennzeichnet, dass als Strahlung der Strahl eines Lasers bei einem Unterdruck  
10 unter 1000 mbar eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Unterdruck derart ist, dass eventuell entstehende Blasen im  $\text{SiO}_2$ -Formkörper einen geringeren Druck aufweisen, als der  
15 Ziehdruck beim Ziehen des jeweiligen Einkristalls ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Anlegen eines Unterdrucks der  $\text{SiO}_2$ -Grünkörper in einer Heliumatmosphäre gehalten wird, um den Sauerstoff  
20 zu verdrängen.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen Laser mit einem Strahl einer Wellenlänge größer als die Absorptionskante des Kieselglases bei  $4,2 \mu\text{m}$  handelt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen  $\text{CO}_2$ -Laser mit einem Strahl einer Wellenlänge von  $10,6 \mu\text{m}$  handelt.  
30
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der poröse amorphe  $\text{SiO}_2$ -Grünkörper eine Tiegelform hat.
- 35 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Innenseite und die Außenseite des  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpers von einem Laserstrahl mit einem



Brennfleckdurchmesser von mindestens 2 cm bestrahlt und dadurch gesintert bzw. verglast wird.

- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestrahlung auf der Innen- und der Außenseite des Grünkörpers gleichmäßig und kontinuierlich erfolgt.
- 10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verglasung bzw. Sinterung der Oberfläche des  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpers bei Temperaturen zwischen 1000 und 2500°C, bevorzugt zwischen 1300 und 1800°C, besonders bevorzugt zwischen 1400 und 1500°C erfolgt.
- 15 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Laserbestrahlung mit einer Energie von 50W bis 500W pro Quadratzentimeter, vorzugsweise 100 bis 200W/cm<sup>2</sup>, erfolgt.
- 20 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des Brennflecks des Lasers zu jeder Zeit gemessen werden kann.
- 30 12. Verfahren zum örtlich begrenzten, definierten Verglasen bzw. Sintern eines porösen, amorphen  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpers mit einer Innenseite und einer Außenseite, dadurch gekennzeichnet, dass nur die Innenseite oder nur die Außenseite des  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpers flächendeckend mit einem Laser bestrahlt und dadurch gesintert bzw. verglast wird.
- 35 13.  $\text{SiO}_2$ -Formkörper, dadurch gekennzeichnet, dass er innenseitig vollständig verglast und außenseitig offenporig ist.
14.  $\text{SiO}_2$ -Formkörper nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen Kieselglastiegel für das Ziehen von Siliziumeinkristallen nach dem CZ Verfahren handelt.

15. SiO<sub>2</sub>-Formkörper nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der innenseitig vollständig verglast und außenseitig offenporige Kieselglastiegel im äußeren Bereich mit Substanzen imprägniert ist, die eine Kristallisation der äußeren Bereiche während des späteren CZ Verfahrens hervorrufen bzw. beschleunigen.

16. SiO<sub>2</sub>-Formkörper, dadurch gekennzeichnet, dass er außenseitig vollständig verglast und innenseitig offenporig ist.

17. SiO<sub>2</sub>-Formkörper nach einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass er nicht mehr als 40 Luftblasen pro cm<sup>3</sup> über den gesamten vollständig verglasten gemittelten Bereich aufweist, wobei der Durchmesser der Luftblasen nicht größer als 50 µm ist.

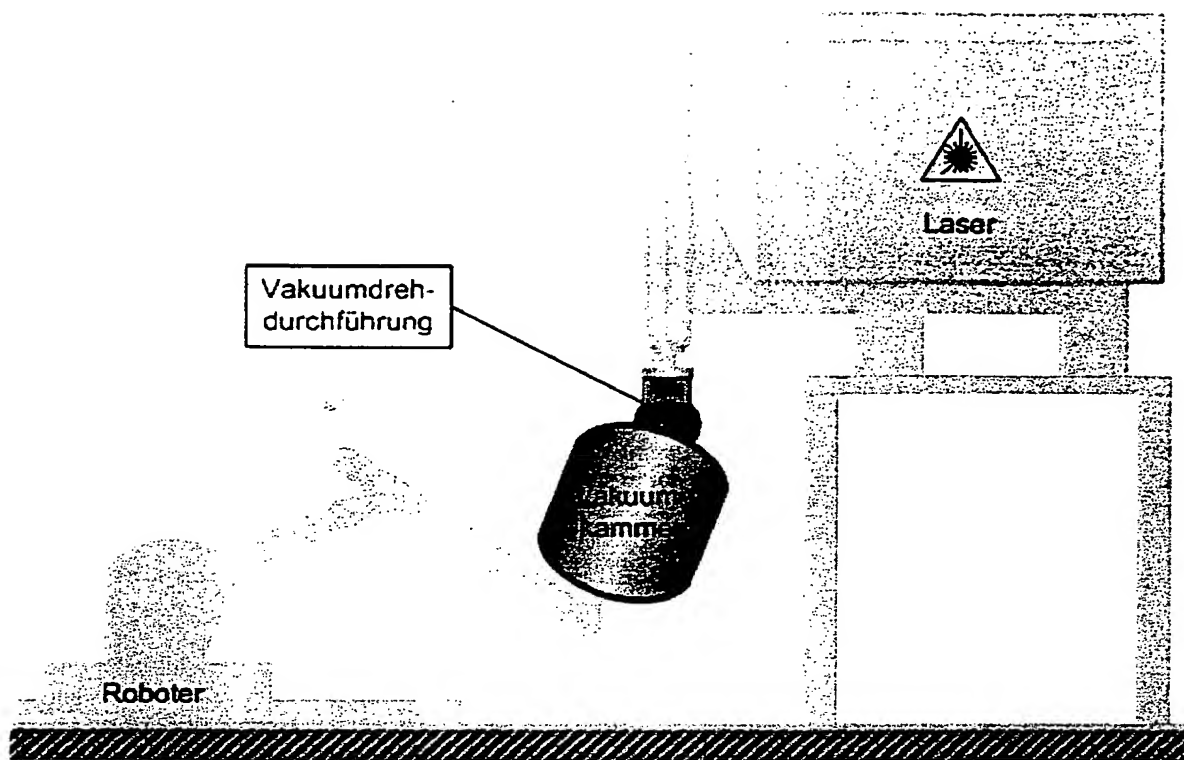
18. Vorrichtung zum Vakuum-Lasersintern, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Laser, eine in drei Achsen bewegliche Aufnahmevorrichtung für das zu sinternde Gut aufweist, wobei der Laser und die Aufnahmevorrichtung in einer Abdichtvorrichtung angeordnet sind, die nach Außen so abgedichtet ist, dass darin ein Unterdruck ausgebildet werden kann,

19. Vorrichtung zum Vakuum-Lasersintern nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Abdichtvorrichtung ein Faltbalg ist.

20. Vorrichtung zum Vakuum-Lasersintern nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Abdichtvorrichtung sich aus einer Vakuumkammer und einer Vakuumdrehvorrichtung besteht, die formschlüssig nach Außen abgedichtet sind, so dass ein Unterdruck ausgebildet werden kann.

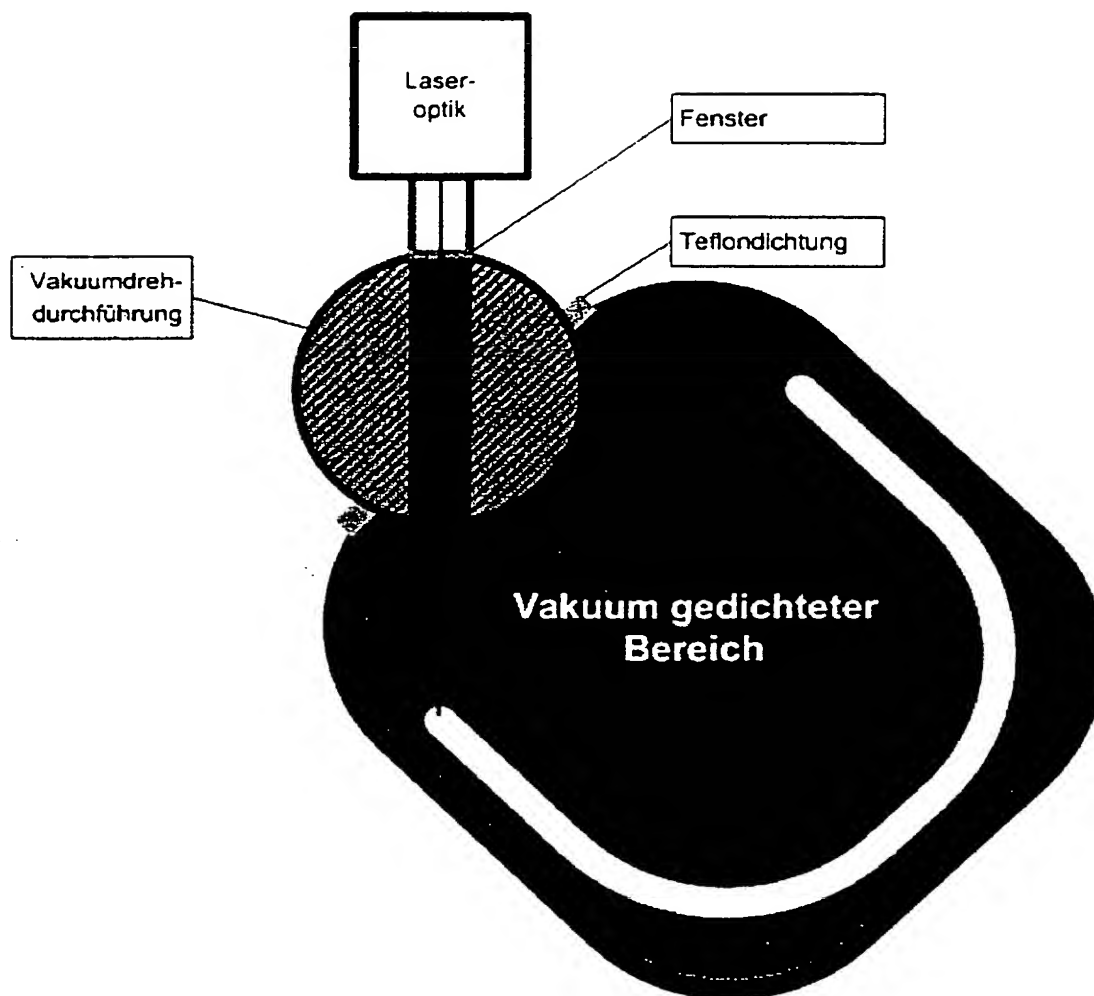
### **Zusammenfassung**

Verfahren zur Herstellung eines in einem Teilbereich oder vollständig verglasten  $\text{SiO}_2$ -Formkörpers, bei dem ein amorpher  
5 poröser  $\text{SiO}_2$ -Grünkörper durch ein kontaktloses Erwärmen mittels einer Strahlung gesintert bzw. verglast wird und dabei eine Kontamination des  $\text{SiO}_2$ -Formkörpers mit Fremdatomen vermieden wird, dadurch gekennzeichnet, dass als Strahlung der Strahl eines Lasers bei einem Unterdruck unter 1000 mbar eingesetzt  
10 wird.



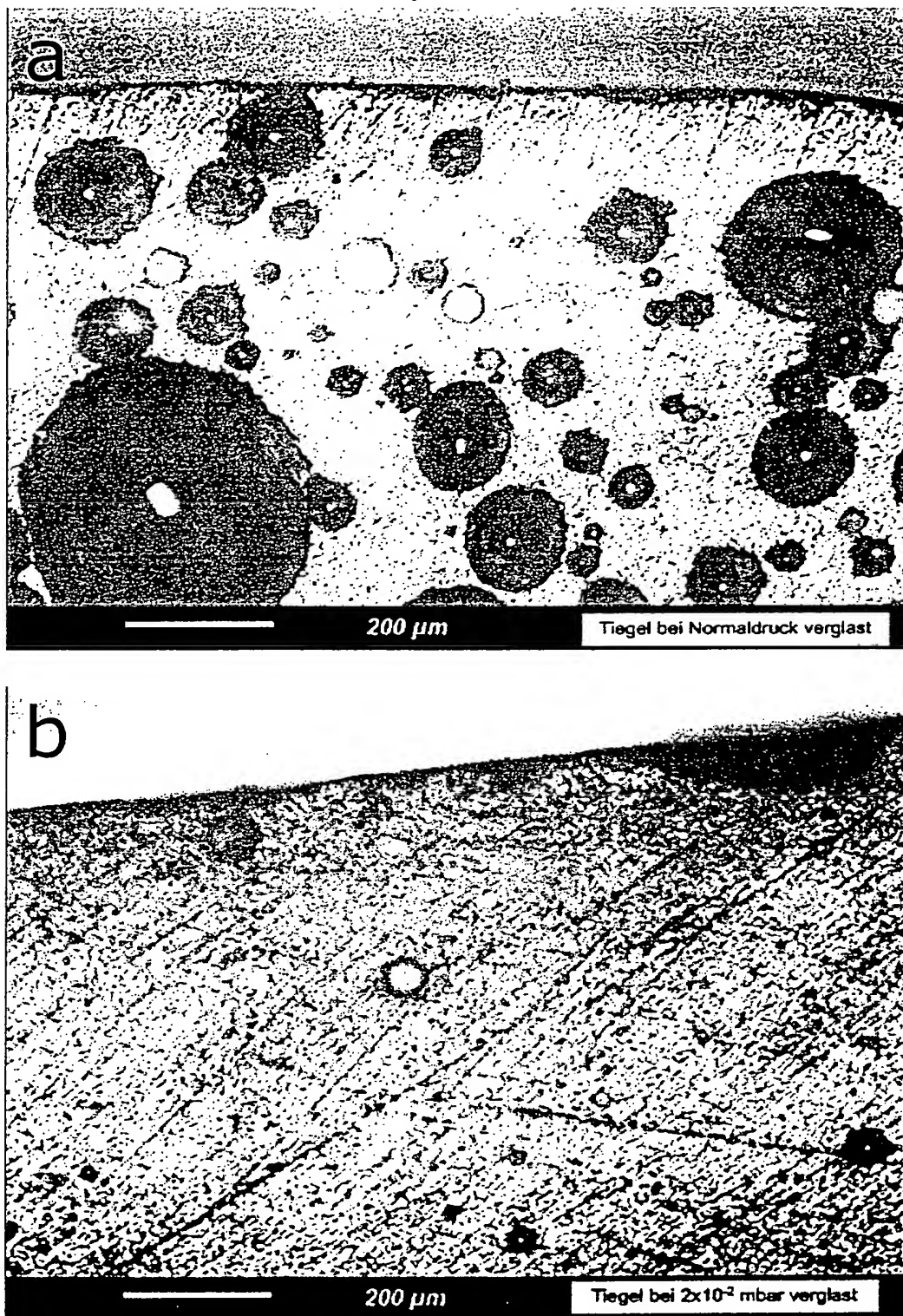
Figur. 1 Anlage zum Vakuum-Lasersintern

BEST AVAILABLE COPY



Figur 2 Laserstrahlverlauf in der Vakuumkammer

BEST AVAILABLE COPY



Figur 3

BEST AVAILABLE COPY

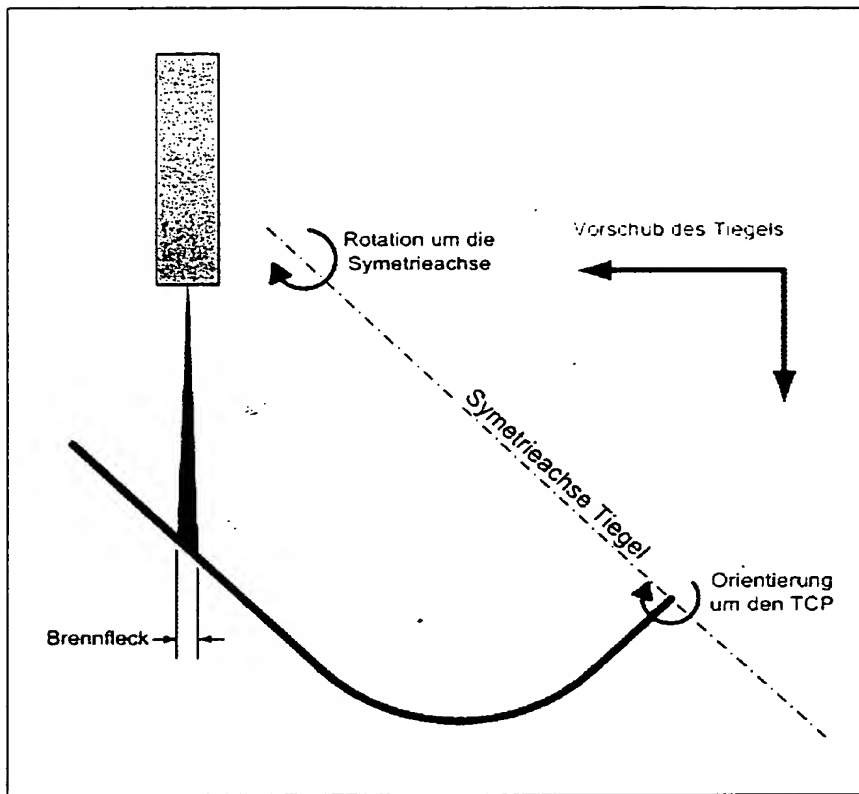


Fig. 4: Querschnitt einer Tiegelscherbe aus Beispiel 2